

**Bibliographic Information**

**Fire-resistant thermoplastic resin compositions, and their use in internal parts of printing machines.** Ono, Satoshi; Niide, Yoshikazu. (Teijin Chemicals Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001), 15 pp. CODEN: JKXXAF JP 2001031860 A2 20010206 Patent written in Japanese. Application: JP 99-208954 19990723. CAN 134:132363 AN 2001:91287 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2001031860	A2	20010206	JP 1999-208954	19990723

**Priority Application Information**

JP 1999-208954	19990723
----------------	----------

**Abstract**

The compns. with high resistance to impact, chems., and heat moisture, comprise (a) arom. polycarbonates 35-86.7, (b) a 95/5-60/40 mixt. of ethylene terephthalate polymers and butylene terephthalate polymers 10-40, (c) stabilized red P 0.1-10, (d) rubbers 1-10, (e) polytetrafluoroethylene capable of forming fibrils 0.1-1, and (f) silicate salt-based inorg. compds. 0.1-35%. The c component is obtained by melt-kneading 80-95% of arom. polycarbonates and/or ethylene terephthalate polymers with 5-20% of stabilized red P previously. The d components consist of (1) graft composite rubbers in which polysiloxane rubbers and alkyl (meth)acrylate rubbers are interpenetrated and grafted with vinyl monomers, (2) mixts. of the graft composite rubbers and vinyl copolymers, and/or (3) acrylic graft copolymers. Thus, L 1225WP (arom. polycarbonate) and Nova Excel 140 (microcapsulated red P) were premixed to give master pellets, which were used in prepn. of a mixt. contg. bisphenol A-phosgene copolymer 75.34, TR 4550 [poly(ethylene terephthalate)] 14.11, TRB J [poly(butylene terephthalate)] 3.02, red P 1.17, Metablen S 2001 (graft composite rubber) 5.04, Polyflon FA 500 (fibril-formable PTFE) 0.30, and AM 200 (amorphous Al silicate anhydride prepd. from zeolite) 1.01%, and other additives. Test pieces prepd. from the mixt. showed UL-94 fire resistance V-0, notched Izod impact strength 40 kg-cm/cm, and good resistance to hot water, heat, and grease.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31860

(P2001-31860A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
3/34		3/34	
// (C 0 8 L 69/00			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-208954

(22) 出願日 平成11年7月23日(1999.7.23)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 小野 哲志

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(72) 発明者 新出 義和

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物および該組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 難燃性、耐衝撃性、耐湿熱性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、加えて、かかる難燃性、耐衝撃性、耐湿熱性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分) 86.7~35重量%、ポリアルキレンテレフタレート樹脂(b成分) 10~40重量%、安定化赤リン(c成分) 0.1~10重量%、ゴム質重合体(d成分) 1~10重量%、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(e成分) 0.1~1重量%およびケイ酸塩を主成分とする無機化合物(f成分) 0.1~35重量%の合計100重量%からなる熱可塑性樹脂組成物、およびかかる難燃性熱可塑性樹脂組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリカーボネート樹脂（a成分）86、7～35重量%、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（b成分）10～40重量%、安定化赤リン（c成分）0、1～10重量%、ゴム質重合体（d成分）1～10重量%、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（e成分）0、1～1重量%およびケイ酸塩を主成分とする無機化合物（f成分）0、1～35重量%の合計100重量%からなる熱可塑性樹脂組成物において、（1）該b成分がポリエチレンテレフタレート樹脂（b-1）およびポリブチレンテレフタレート樹脂（b-2）からなり、（b-1）と（b-2）の割合が重量比で95/5～60/40であり、（2）該c成分が、芳香族ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂80～95重量%および安定化赤リン5～20重量%の合計100重量%を予め熔融混練することにより配合され、（3）該d成分がポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体の混合物、およびアクリル系グラフト共重合体から選択された少なくとも1種以上のゴム質重合体であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、安定化赤リン、ポリテトラフルオロエチレン、複合ゴム系グラフト共重合体および/またはアクリル系グラフト共重合体、ケイ酸塩を主成分とする無機化合物からなり、該赤リンが芳香族ポリカーボネート樹脂および/またはポリエチレンテレフタレート樹脂でマスター化された安定化赤リンマスターベレットにより配合された難燃性熱可塑性樹脂組成物、および該組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品に関する。詳しくは、難燃性、耐衝撃性に加えて耐湿熱性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物に関し、更にかかる難燃性、耐衝撃性、耐湿熱性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂に代表されるポリアルキレンテレフタレート樹脂とからなる樹脂組成物は、耐薬品性、耐衝撃性に優れた材料として種々の研究がなされ、自動

車分野、OA分野などの種々の分野に幅広く使用されている。

【0003】 このOA分野で使用されるOA機器の内、レーザービームプリンター（LBP）、複写機等の印刷機器では通常、感光ドラムを使用してトナーを印刷紙に転写した後、高温下でそのトナーを印刷紙に定着させて印刷するというプロセスを踏んで印刷するが、印刷紙が元々水分を含んでいる為に、印刷機器の定着ユニット、排風機、排紙ガイドなどの定着プロセス以降の内部機構部品は、極めて高温・高湿な環境下に曝されることになる。

【0004】 芳香族ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物では通常、熔融混練するとポリアルキレンテレフタレート樹脂中に残存する重合触媒がエステル交換反応を引き起こすため、重合触媒を失活させる安定剤としてリン酸エステル系、或いは亜リン酸エステル系などのリン系安定剤を配合する手法（特開昭52-111956号）が取られている。しかし、これらのリン系安定剤は加水分解し易いため、芳香族ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂の組成物からなる成形品を高温高湿下において処理すると、配合したリン系安定剤が加水分解し芳香族ポリカーボネート樹脂のカーボネート結合、あるいはポリアルキレンテレフタレート樹脂のエステル結合の加水分解を促進させて成形品の強度を高温高湿処理前に比べて著しく低下させるなどの問題があり、これらLBP、複写機などの印刷機器の定着ユニット、排風機、排紙ガイドなどの内部機構部品として使用することができなかった。

【0005】 また、印刷機器の内部機構部品に使用される熱可塑性樹脂材料においてはUL-94規格V-0（米国アンダーライターズラボラトリー規格）に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、樹脂材料としては難燃性の樹脂材料が広く使用されている。これら樹脂材料の難燃化に際して従来、最も広く行なわれているのはハロゲン系化合物、リン化合物、無機水和物などを配合する方法が挙げられる。ところが近年、欧州を中心に環境問題に関する関心の高まりから非ハロゲン系難燃剤が注目されており、その中でリン化合物、とりわけ耐熱性が重視される用途に関しては赤リン系の難燃剤が注目されている。

【0006】 しかしながら、リン化合物を配合した樹脂組成物では、上記の如くリン化合物の加水分解が発生するため、高温高湿下で使用される部品においては適用がより困難であるとの問題を含んでいた。すなわち、芳香族ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる非ハロゲン系難燃樹脂組成物においては、高温高湿下においても使用可能な樹脂組成物が求められているものの、かかる要求を十分に満足する難燃性樹脂組成物は得られていないのが現状である。

【0007】このような問題を解決するために、例えば特開平10-237295号公報には芳香族ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物にケイ酸アルミニウムを主成分とする無機化合物を配合することが提案されている。かかる配合により、高温高湿下での加水分解は著しく抑制できるものの、更に難燃剤としてリン化合物を多量に配合した場合には、印刷機器の内部機構部品に要求される高温高湿下での強度低下抑制に対して十分とはいえないところがあった。

【0008】特開平11-12454号公報にはポリカーボネート系樹脂およびポリエチレンテレフタレート系樹脂からなる熱可塑性樹脂に対し、ポリカーボネート系樹脂および/またはポリエチレンテレフタレート系樹脂でマスターバッチ化された安定化赤リンを使用することが提案されており、外観等が向上することが記載されている。しかしながらかかる公報に記載の樹脂組成物ではやはり印刷機器の内部機構部品に要求される高温高湿下での強度低下抑制に対しては、不十分であった。

【0009】更にWO97/38051号には芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、安定化赤リン、およびケイ酸塩化合物からなる樹脂組成物、および更にポリテトラフルオロエチレンやゴム成分を配合した樹脂組成物の記載がある。しかしながらかかる樹脂組成物であっても、印刷機器の内部機構部品に要求される高温高湿下での強度低下抑制に対しては、不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、難燃性、耐衝撃性に加え、耐湿熱性に優れた難燃性熱可塑性樹脂組成物および該組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリアルキレンテレフタレート樹脂、安定化赤リン、ゴム成分、ポリテトラフルオロエチレン、およびケイ酸塩を主成分とする無機化合物からなる熱可塑性樹脂組成物において、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を特定の割合からなるポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂の混合物とし、安定化赤リンを芳香族ポリカーボネート樹脂および/またはポリエチレンテレフタレート樹脂で予め溶解混練し、更にゴム質重合体を特定のものとすることで上記目的を達成することを見出し、本発明に到達した。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂(a成分)86.7~35重量%、ポリアルキレンテレフタレート樹脂(b成分)10~40重量%、安定化赤リン(c成分)0.1~5重量%、ゴム質重合体(d成分)3~10重量%、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(e成分)0.1

~1重量%およびケイ酸塩を主成分とする無機化合物(f成分)0.1~35重量%の合計100重量%からなる熱可塑性樹脂組成物において、(1)該b成分がポリエチレンテレフタレート樹脂(b-1)およびポリブチレンテレフタレート樹脂(b-2)からなり、(b-1)と(b-2)の割合が重量比で95/5~60/40であり、(2)該c成分が、芳香族ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂80~95重量%および安定化赤リン5~20重量%の合計100重量%を予め溶解混練することにより配合され、(3)該d成分がポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体の混合物、およびアクリル系グラフト共重合体から選択された少なくとも1種以上のゴム質重合体であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物、および該組成物から形成されてなる印刷機器の内部機構部品に係るものである。

【0012】本発明のa成分として使用される、およびc成分の配合においてマスター化に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂は、通常2価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法、熔融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメートおよびそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、前記2価フェノールを単独または2種以上を使用することができる。かくして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。かかる芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたって、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒などを使用してもよい。

【0013】分岐剤としては、例えばフロログルシン、フロログルシド、または4,6-ジメチル-2,4,6

ートリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン}- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルフェノール等のトリスフェノール、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ケトン、1, 4-ビス(4, 4-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキ

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し} [\eta] \text{は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0015】次に芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる界面重縮合法では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下で反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤としては例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノールおよび4-(2-フェニルイソプロピル)フェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。尚、結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

【0016】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガス雰囲気下に所定割合の2価フェノール成分および必要に応じて分岐剤等を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120~350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために、アルカリ金属化合物や含窒素塩基性化合物等の現在公知のエステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジ

シフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

【0014】芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると高温特性等が低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000~50,000のものが好ましく、15,000~30,000のものが特に好ましい。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。本発明でいう粘度平均分子量は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して求める。

エステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。また末端停止剤としてジフェニルカーボネートやメチル(2-フェニルオキシカルボニルオキシ)ベンゼンカルボキシレート等を、反応の初期段階でまたは反応の途中段階で添加すること、および反応終了直前に従来公知の各種触媒失活剤を添加することも好ましく行われる。

【0017】本発明のa成分の芳香族ポリカーボネートは、上記芳香族ポリカーボネート樹脂であって、かつ実質的にハロゲン原子を含まないものである。実質的にハロゲン原子を含まないとは、上記の製造方法以外に更にハロゲン系難燃剤の如く、ハロゲン原子を含有する化合物を配合しないことをいい、上記芳香族ポリカーボネートの製造方法において残留する微量の塩素系溶媒他までも対象とするものではない。

【0018】本発明のb成分において使用されるポリアルキレンテレフタレートのうち、(b-1)として使用される、またはc成分のマスター化に使用されるポリエチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸あるいはその誘導体と、エチレングリコールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得られる樹脂であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、他のジカルボン酸、グリコールを共重合することが可能である。(b-1)とc成分に使用されるポリエチレンテレフタレート樹脂とは同一であっても異なってもよい。

【0019】本発明のb成分において使用されるポリアルキレンテレフタレートのうち、(b-2)として使用されるポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタ

ル酸あるいはその誘導体と、1, 4-ブタンジオールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得られる樹脂であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、他のジカルボン酸、グリコールを共重合することが可能である。

【0020】共重合可能なジカルボン酸としては、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2, 5-ジクロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4, 4-スチルベンジカルボン酸、4, 4-ビフェニルジカルボン酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4-ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独でも、2種類以上混合しても用いることができる。

【0021】共重合可能なグリコールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、トランス-またはシス-2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、p-キシレンジオール、ビスフェノールAなどを挙げることができる。更に少量であれば、分子量400~6, 000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2種類以上を混合しても用いることができる。

【0022】また本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂は少量の分岐剤を導入することにより分岐させることができる。分岐剤の種類に制限はないがトリメシン酸、トリメリチン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0023】また得られたポリアルキレンテレフタレート樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合の他、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

【0024】本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂の製造方法については、常法に従い、チタン、ゲルマ

ニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより行われる。例えば、ゲルマニウム系重合触媒としては、ゲルマニウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、アルコール、フェノール等が例示でき、更に具体的には、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、テトラメトキシゲルマニウム等が例示できる。

【0025】また本発明では、従来公知の重縮合の前段階であるエステル交換反応において使用される、マンガ、亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の化合物を併せて使用でき、およびエステル交換反応終了後にリン酸または亜リン酸の化合物等により、かかる触媒を失活させて重縮合することも可能である。

【0026】ポリアルキレンテレフタレート樹脂の分子量については特に制限されないが、o-クロロフェノールを溶媒としてで25℃で測定した固有粘度が0.4~1.2であるのが好ましく、特に好ましくは0.65~1.15である。

【0027】本発明のb成分においては、ポリエチレンテレフタレート樹脂(b-1)とポリブチレンテレフタレート樹脂(b-2)の割合が重量比で、95/5~60/40の範囲であることが必要であり、好ましくは90/10~70/30、特に好ましくは85/15~75/25の範囲である。

【0028】本発明でc成分として使用される安定化赤リンとは、赤リン表面を熱硬化性樹脂、金属水酸化物、および金属メッキから選択される少なくとも1種を用いて表面被覆されたものであり、これらは単独で用いてもよく2種以上を組合わせて用いてもよい。また2種以上組合わせて使用する場合には、組み合わせは特に限定されず、例えば被覆剤の同じ2種以上のもの、被覆剤の異なる2種以上のもの、および粒径の異なるものなどを任意で組合わせることが可能である。かかる被覆材の被覆割合としては、安定化赤リン100重量%中、1~30重量%であることが好ましい。かかる範囲においては、被覆による安定化効果および耐湿熱性と、難燃性との両立が良好に満足できる。

【0029】被覆剤として使用される熱硬化性樹脂の具体例としては、フェノール-ホルマリン系樹脂、尿素-ホルマリン系樹脂、メラミン-ホルマリン系樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0030】被覆剤として使用される金属水酸化物の具体例としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化チタン、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。更に金属メッキは無電解メッキにより被覆することが可能であり、無電解メッキ被覆を形成し得る金属であれば、特に制限されるものではないが、特にNi、Cu、Co、Zn、Feおよびこれらの合金の中から選択

される金属メッキ被膜が好ましく、特にNiまたはその合金を好ましく挙げることができる。

【0031】さらにかかる被覆は2種以上を組合せて、あるいは2種以上を積層してもよく、例えば金属水酸化物や金属メッキで被覆されたものの上に、熱硬化性樹脂を用いた被覆を形成し、二重に被覆処理した安定化赤リンなども好ましく使用できる。

【0032】本発明の安定化赤リンの平均粒径としては、 $100\mu\text{m}$ 以下であるものが使用でき、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下である。 $100\mu\text{m}$ を超える場合には、成形物の耐衝撃性、表面外観、難燃性が悪化する。一方下限は $0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}$ である。粒径が小さいほど得られる成形物の耐衝撃性、外観および難燃性等が向上するとの利点はあるが、 $0.5\mu\text{m}$ 未満であると取り扱いが困難となるため好ましくない。かかるマイクロカプセル化した赤リンの市販品としては、ノーバエクスセル140（燐化学工業（株）製：商品名）、ヒシガードTP10（日本化学工業（株）：商品名）、ホスタラムRP61.4（クラリアント・ジャパン（株）製：商品名）等が挙げられる。

【0033】本発明はかかるc成分の安定化赤リンを、芳香族ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂80～95重量%および該安定化赤リン5～20重量%の合計100重量%を予め熔融混練することにより配合するもの、すなわち予め安定化赤リンが熔融混練された樹脂組成物を成分の1つとしてなるものである。

【0034】予め熔融混練する形態としては、かかる樹脂および安定化赤リンを押出機等により熔融混練しマスターバッチ化する方法の他、複数の押出機等を結合することにより芳香族ポリカーボネート樹脂およびポリエチレンテレフタレート樹脂から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂と安定化赤リンを熔融混練した樹脂組成物を熔融状態で押出機等の熔融混練機内に導入する方法、更には該熱可塑性樹脂と安定化赤リンを押出機の上流部分で予備混練した後、残りの成分を供給する方法等を挙げることができる。これらの中でも予め十分な熔融混練が可能となる点などからマスターバッチ化する方法を好ましく使用することができる。

【0035】本発明のd成分として使用されるゴム質重合体は、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体の混合物、およびアクリル系グラフト共重合体から選択される少なくとも1種以上のものである。

【0036】かかるゴム系グラフト重合体の内、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）ア

リレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体は、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどと、架橋剤および／またはグラフト交叉剤を用いて乳化重合によりポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調整し、次にアルキル（メタ）アクリレート単量体、架橋剤およびグラフト交叉剤とをポリオルガノシロキサンゴムのラテックスに含浸させてから重合することによって得られる。

【0037】ここで用いるアルキル（メタ）アクリレート単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートが挙げられるが、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。

【0038】この複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルを挙げることができ、これらは単独でまたは二種以上組み合わせて用いられる。この複合ゴム系グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分の架橋網目が相互に絡んだ構造を有しているためそれぞれのゴム成分はアセトンやトルエンなどの通常の有機溶媒では分離・抽出できないものであり、またかかる構造を有しているためこれを配合することにより衝撃強度の優れた成形品を得ることができる。ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分の割合は、両ゴム成分の合計量を100重量%とすると、ポリオルガノシロキサンゴム成分10～90重量%とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分90～10重量%の範囲を取ることができる。また、複合ゴムの平均粒径は、通常 $0.08\sim 0.6\mu\text{m}$ 程度である。

【0039】更にかかる複合ゴム系グラフト共重合体と、ビニル系共重合体の混合物も本発明のd成分として使用可能である。ビニル系共重合体におけるビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレ

ト、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルを挙げることができる。

【0040】複合ゴム系グラフト共重合体は市販品として三菱レイヨン(株)製メタブレンS-2001、SRK-200等があり、容易に入手できる。

【0041】また、本発明のd成分におけるアクリル系グラフト共重合体としては、いわゆるMBS樹脂およびアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体を挙げることができ、ゴム成分を50重量%以上含有するものを好ましく挙げることができる。

【0042】ここで、MBS樹脂とは、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体等のブタジエン系ゴム質重合体にメタクリル酸エステルを必須成分とし、更に必要に応じて芳香族ビニル化合物、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物の一種以上を塊状重合、懸濁重合、塊状懸濁重合、溶液重合あるいは乳化重合等の方法、特に乳化重合の方法でグラフト重合してなるものである。ここにブタジエン系重合体の使用量は、50～85重量%、好ましくは55～75重量%であり、ブタジエン系重合体が共重合体の場合には、該共重合体中のブタジエン成分が50重量%以上であるものを用いるのが好ましい。ブタジエン成分の量が50重量%未満では得られる組成物の耐衝撃性が低く、85重量%を超えると得られる組成物の難燃性が低下するため好ましくない。ここでメタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の炭素数1～4のアルキルエステルを挙げることができ、特にメチルメタクリレートが好ましい。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等を挙げることができ、特にスチレンが好ましい。アクリル酸エステルとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどをあげることができる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルを挙げることができる。

【0043】上記の中でも、メタクリル酸エステルと芳香族ビニル化合物の組み合わせおよびメタクリル酸エステルとアクリル酸エステルとの組み合わせが好ましく、特にメチルメタクリレートとアクリル酸エステルの組み合わせが好ましい。かかるグラフト共重合体は市販品としては呉羽化学工業(株)製パラロイドEXL2602等があり、容易に入手できる。

【0044】本発明でいうアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体とは、アクリル酸アルキルエステル単位60～90重量%およびブタジエン単位10～40重量%の合計100重量%を含有するゴムラテックスからなるコア50～75重量部に対して、芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステルの中から選ばれたモノマーの1種または2種以上よりなる混合物を、1段または2段以上のグラフト重合

によりグラフトさせてなるシェル25～50重量部からなり、かかるコアとシェルの合計が100重量部となるものである。

【0045】かかるアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体に使用するアクリル酸エステルは、アルキル基の炭素数が2～8であるアクリル酸エステルであり、例えば、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができる。これらの中でもブチルアクリレートや2-エチルヘキシルアクリレートが好ましく用いられ、特に2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

【0046】また、アクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体に使用する芳香族モノビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンを挙げることができ、特にスチレンが好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルを挙げることができ、特にアクリロニトリルが好ましい。

【0047】更に、アクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体に使用するメタクリル酸エステルとは、メタクリル酸の炭素数1～5のアルキルエステルをいい、例えば、メチルメタクリレートやプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレートを挙げることができ、特にメチルメタクリレートが好ましい。

【0048】本発明で使用するアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体は、乳化重合法によりコアおよびそれに1段または2段以上でよりグラフト重合したシェルからなるコア-シェルグラフト共重合体であり、コアおよびシェルの合計100重量部中コア50～75重量部およびシェル50～25重量部、好ましくはコア50～70重量部およびシェル50～30重量部からなるものである。更にかかるコアの平均粒径としては0.08～0.25 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.13～0.20 $\mu$ mからなるものである。

【0049】またかかるコアには、コア全量中20重量%以下の範囲で、他の共重合可能なモノマー、好ましくはメチルメタクリレートおよび/またはスチレン、特に好ましくはメチルメタクリレートの単位を共重合することもできる。

【0050】またかかるシェルは、芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物、メタクリル酸エステルの中から選ばれたモノマーの1種または2種以上の混合物からなるものであるが、特に芳香族モノビニル化合物およびメタクリル酸エステルを含むものが好ましい。ここでシェルにおける各モノマーの割合としては、該シェルの全量100重量%中メタクリル酸エステルが45～80重量%であることが好ましく、より好ましくは55～70重量%である。したがって芳香族モノビニル化合物、またはシアン化ビニル化合物を含有する場合は芳香



族モノビニル化合物およびシアン化ビニル化合物の合計が20～55重量%が好ましく、より好ましくは30～45重量%である。更にシアン化ビニル化合物を含有する場合にかかるシアン化ビニル化合物が芳香族モノビニル化合物との合計100重量%中20～35重量%が好ましく、より好ましくは22～30重量%である。

【0051】更に本発明のアクリル酸エステルコア-シェルグラフト共重合体として好ましいものとしては、シェルが2段のグラフト重合からなり、第1グラフト成分が芳香族モノビニル化合物およびメタクリル酸エステルの混合物、または芳香族モノビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびメタクリル酸エステルの混合物のいずれかからなるものであり、更に第2グラフト成分がメタクリル酸エステルからなるものであって、かつシェル成分の合計100重量%中第1グラフト成分が40～75重量%および第2グラフト成分が25～60重量%が好ましく使用できる。第1グラフト成分が42～70重量%および第2グラフト成分が30～58重量%であるものがより好ましい。

【0052】更に本発明のアクリル酸エステルコア-シェルグラフト共重合体は、かかるコアおよび各段階のシェルを重合するに際し、上記に示したモノマー成分の他に、少量の架橋性モノマーを混合し重合してなるものである。ここで架橋性モノマーの量としては、コアの重合においてはかかるコアの重合に使用するモノマーの合計100重量%に対し0.01～3重量%、各段階のシェルの重合においてはかかる各段階のモノマー100の合計100重量%に対し0.01～2重量%である。

【0053】ここでコアの重合の際に使用する架橋性モノマーとしては、好ましくは、分子内に二個以上の重合性エチレン性不飽和結合を有するモノマーが用いられる。具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン等の芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのなかではエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

【0054】シェルの重合に使用する架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート等が好ましく用いられ、なかでも、特にエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

【0055】かかるアクリル酸エステル系コア-シェルグラフト共重合体として、呉羽化学工業(株)から商品名「HIA-15」「HIA-28」「HIA-30」として市販されている樹脂が好適に用いられる。

【0056】かかるd成分のなかでも、ポリオルガノシ

ロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体、および該複合ゴム系グラフト共重合体とビニル系共重合体の混合物は、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐湿熱性をより良好とすることができるため特に好ましく使用することができる。

【0057】本発明のe成分として使用されるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、重合体中に容易に分散し、且つ重合体同士を結合して繊維状材料を作る傾向を示すものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格でタイプ3に分類される。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば三井・デュボンフロロケミカル(株)よりテフロン6Jまたはテフロン30Jとして、あるいはダイキン化学工業(株)よりポリフロンF-201LまたはポリフロンFA500として市販されている。

【0058】かかるポリテトラフルオロエチレンは、通常の固体形状の他、水性エマルジョン、およびディスパーション形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとして、樹脂中での分散性を向上させ、更に良好な外観および機械的特性を得るために、ポリテトラフルオロエチレンと他の重合体との共沈殿することにより、またはポリテトラフルオロエチレン存在下で他の重合体を重合することにより得られたポリテトラフルオロエチレン含有物を使用することも可能である。

【0059】ここでポリテトラフルオロエチレン含有物に使用される重合体としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、ASA樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート、スチレンおよびブタジエンからなるブロック共重合体およびその水添共重合体、スチレンおよびイソプレンからなるブロック共重合体、およびその水添共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレン-ブチルアクリレート等のエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、ブチルアクリレート-ブタジエン等のアクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、ポリアルキル(メタ)アクリレート等のゴム質重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴム、更にかかる複合ゴムにスチレン、アクリロニトリル、ポリアルキルメタクリレート等のビニル系単量体をグラフトした共重合体等のビニル系重合体、および芳香族ポリカーボネート樹脂を挙げることができる。

【0060】これらのなかでも本発明のa成分との相溶性の観点から、ポリスチレン、HIPS、ABS樹脂、ASA樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴム、更にかかる複合ゴムにスチレン、アクリロニトリル、ポリアルキルメタクリレート等のビニル系単量体をグラフトした共重合体、および芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0061】共沈殿物を調整する場合は、平均粒子径0.01~1 $\mu$ m、特に0.05~0.5 $\mu$ mを有する重合体の水性エマルジョンを、平均粒子径0.05~10 $\mu$ m、特に0.05~1.0 $\mu$ mを有するポリテトラフルオロエチレンの水性エマルジョンと混合する。かかるポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でポリテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる。尚、かかる乳化重合の際、ヘキサフルオロプロピレン等の他の共重合成分をポリテトラフルオロエチレン全体の10重量%以下で共重合させることも可能である。

【0062】共沈殿物の調整法としては、上記のエマルジョンを混合後、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固させることにより分離回収する製造法を好ましく挙げることができる。攪拌混合した熱水中への投入がより好ましい。他にエマルジョン混合物中に水蒸気を注入および放出することにより気化を達成して水および溶剤を同時に除去する方法も好ましく挙げることができる。更に混合エマルジョンをスプレー乾燥、凍結乾燥等の方法により回収する方法も挙げることができる。

【0063】一方、ポリテトラフルオロエチレン存在下で他の重合体を重合して得られるポリテトラフルオロエチレン含有物は、平均粒子径0.05~10 $\mu$ m、特に0.05~1.0 $\mu$ mを有するポリテトラフルオロエチレンの水性エマルジョンの存在下に、上記ビニル系重合体を乳化重合させることにより調整される。

【0064】尚、かかるポリテトラフルオロエチレン含有物を得る際には、適当なポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは通常40~70重量%、特に50~65重量%の固形分含量を有するものが好ましく使用される。更にポリテトラフルオロエチレン含有物中のポリテトラフルオロエチレンの割合は、5~40重量%、特に10~30重量%のものが好ましく使用できる。

【0065】また、ポリテトラフルオロエチレン含有物の形態は種々のものが使用可能であり、例えばポリテトラフルオロエチレン粒子の周りを重合体を取り囲んだ形態、重合体の周りをポリテトラフルオロエチレンが取り囲んだ形態、1つの粒子に対して、数個の粒子が凝集した形態などを挙げることができるが、ポリテトラフルオロエチレン粒子の周りを重合体を取り囲んだ形態がより好ましい。

【0066】更に、かかるポリテトラフルオロエチレン含有物のさらに外層に、同じまたは別の種類のビニル系単量体がグラフト重合したものも使用可能である。かかるビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ドデシル、アクリロニトリル、アクリル酸-2-エチルヘキシルを好ましく挙げることができ、これらは単独でもまた共重合することも可能である。

【0067】上記のポリテトラフルオロエチレン含有物としては、三菱レイヨン(株)よりメタブレン「A3000」を市販品の代表例としてあげることができ、本発明において好ましく使用できるものである。

【0068】本発明のf成分として使用するケイ酸塩を主成分とする無機化合物とは、その構造中にケイ酸塩を有し、層構造、あるいは三次元骨格を形成するものである。層構造を形成するケイ酸塩を主成分とする無機化合物としては、カオリン鉱物が挙げられ、このカオリン鉱物はSi四面体、Al八面体の層が積み重なった結晶である。これらカオリン鉱物としてはカオリナイト、ディッカイト、ナクライト、あるいは層間に水分子を持っているハロイサイトが挙げられる。また、カオリン鉱物を焼成した化合物も好ましく用いられる。このカオリン鉱物を焼成した化合物は、上記カオリンを加熱したことで結晶構造が非晶質になったものである。ここで非晶質というのは水酸基の脱水によりX線的にアモルファスな構造に変化したものである。

【0069】三次元骨格を形成するケイ酸塩を主成分とする無機化合物としてはゼオライトが挙げられる。このゼオライトは一般的に三次元骨格を有するケイ酸アルミニウム塩であり、一般式 $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ で表わされる。ここでMはNaまたはそれと当量の1価または多価金属であり、xは1.5~2.0、yは0~10である。ゼオライトの具体例としては、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、アナルサイム、チャバサイト、クリプチライト、エリオナイト、モルデナイトなどが挙げられる。これらゼオライトの中でA型ゼオライトが好ましく用いられる。また、ゼオライトを酸処理および加熱処理した無水非晶質ケイ酸アルミニウムも好ましく用いられる。この無水非晶質ケイ酸アルミニウムはゼオライトを酸、または酸性物質で処理することによりゼオライトの粒子形状は維持しながら、結晶構造を破壊して非晶質化させ、さらに加熱処理により構造水を消失したものである。

【0070】カオリン鉱物およびゼオライト以外の本発明に使用するケイ酸塩を主成分とする無機化合物としては、ケイ酸カルシウム(ウォラストナイト、ゾノトライト)、タルク、クレー、マイカなどが挙げられる。

【0071】これらケイ酸塩を主成分とする無機化合物の中でも、耐湿熱性、外観、機械的強度の観点からゼオ

ライトを酸処理および加熱処理した無水非晶質ケイ酸アルミニウムおよびタルクが最も好ましい。

【0072】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、上記a成分～f成分からなる樹脂組成物において、b成分としてポリエチレンテレフタレート樹脂(b-1)とポリブチレンテレフタレート樹脂(b-2)を特定割合としたポリアルキレンテレフタレートとすることにより、リン化合物を多量に配合した芳香族ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物の耐湿熱性を更に改良すると共に、加えて安定化赤リンを予め熔融混合し、および特定のゴム質重合体を使用することによりかかる耐湿熱性を更に高めたものである。

【0073】上記において説明した、本発明におけるa成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中、86.7～35重量%である。a成分の配合割合が、35重量%未満では耐衝撃性などの強度維持が困難であり、86.7重量%を超えると印刷機器の内部機構部品に要求される耐薬品性が不十分となってしまうため実用的ではない。b成分であるポリアルキレンテレフタレート樹脂の配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中、10～40重量%である。b成分の配合割合が、10重量%未満では耐薬品性が不十分であり、40重量%を超えると耐熱性や耐衝撃性等の強度が低下してしまう。c成分である安定化赤リンの配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中、0.1～10重量%である。c成分の配合割合が0.1重量%未満では、難燃性の改良が不十分であり、10重量%を超えて配合すると、機械的強度が大きく低下する。d成分であるゴム質重合体の配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中、1～10重量%である。d成分の配合割合が1重量%未満では、耐衝撃性の改良が不十分であり、10重量%を超えて配合しても、耐衝撃性の向上は認められない。e成分であるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中、0.1～1重量%である。e成分の配合割合が0.1重量%未満では、難燃性が不十分であり、1重量%を超えて配合しても、難燃性の向上は認められない。f成分であるケイ酸塩を主成分とする無機化合物の配合割合としては、a成分～f成分の合計100重量%中0.1～35重量%である。f成分の配合割合が0.1重量%未満では、耐湿熱性の改良が不十分であり、35重量%を超えて配合しても、耐湿熱性の向上は認められない。

【0074】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、a成分、b成分、c成分、d成分、e成分、およびf成分からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物であるが、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物と実質的に同等の特性を維持できる範囲であれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリアリレート等の他の熱可塑性樹脂が混合されたものも使用可能である。更に本発明の目的を損なわない範囲であれば、核剤(例えば、ステアリン酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体等)、安定剤(例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル等)、酸化防止剤(例えば、ヒンダードフェノール系化合物等)、光安定剤、着色剤、発泡剤、帯電防止剤等の一般に微量配合される各種の添加剤を配合することも可能である。

【0075】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ゴム質重合体、ケイ酸塩を主成分とする無機化合物、芳香族ポリカーボネート樹脂および/またはポリエチレンテレフタレート樹脂でマスターベレット化された安定化赤リン系難燃剤マスターベレットおよび適宜、その他の添加剤を例えばV型ブレンダー等の混合手段を用いて十分に混合した後、ベント式二軸ルーダーに代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザー等の機器によりベレット化される。

【0076】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は通常、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物からなるベレットを射出成形して成形品を製造する方法等の一般に工業的に用いられる方法を適宜用いて製造することが可能である。かかる射出成形においては、通常のコールドランナー方式の成形法だけでなく、ランナーレスを可能とするホットランナーによって製造することも可能である。また射出成形においても、通常の成形方法だけでなくガスアシスト射出成形、射出圧縮成形、超高速射出成形等を使用することができる。

【0077】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて更に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。尚、評価としては以下の項目について実施した。

【0078】(1) 材料特性

(1-①) 難燃性

UL規格に従って作成した厚さ0.8mmの試験片を用いて試験を行った。試験の結果に基づいてUL-94V-0、V-1およびV-2のいずれかの等級に評価した。

【0079】(1-②) 耐衝撃性(ノッチ付きアイゾット衝撃強さ)

ASTM規格 D-256に従って作成した厚さ1/8"の試験片を用いて試験を行った。

【0080】(1-③) 耐湿熱性(ノッチ付きアイゾット衝撃強さ)

ASTM規格 D-256に従って作成した厚さ1/8"の試験片を93℃の熱水浸漬試験機にて24時間の

浸漬試験を行い、試験片取出し24時間後、アイゾット  
衝撃試験を行った。アイゾット衝撃強さ保持率は以下の  
式(1)に準じて算出した。 【0081】  
【数1】

$$\text{アイゾット衝撃強さ保持率(\%)} = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{24時間浸漬試験後の} \\ \text{アイゾット衝撃強さ} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} \text{浸漬試験前の} \\ \text{アイゾット衝撃強さ} \end{array} \right]} \times 100 \quad \cdots (1)$$

【0082】(1-④)耐熱性(荷重たわみ温度)  
JIS規格 K7207-1995 A法に従って作成  
した試験片を用いて試験を行った。

【0083】(1-⑤)耐薬品性  
ASTM規格 D-638に従って作成した厚さ1/  
8"の試験片に0.4%の歪みを与えてグリース  
(株)協同油脂製 マルテンブ SRL)を塗布し、  
40℃にて48時間処理した後、成形品外観にクラック  
発生の有無を目視観察し、以下の基準で耐薬品性を判定  
した。

○:クラックの発生無し

△:クレーズの発生有り

×:クラック発生有り

【0084】(2)排紙ユニット部品成形品の特  
性 (2-①)面衝撃特性(破壊エネルギー)

図1～図3に示された排紙ユニット部品成形品(平均肉  
厚:1.6mm)の符号3に示した平坦部を40mm×  
50mmの大きさに切り出し、高速面衝撃試験機

(株)島津製作所製 高速面衝撃試験機 ハイ  
ドロショット HTM-1)にて、ボンチ径1/2  
インチ、下穴径1インチ、平均速度7.0m/s  
のスピードで高速面衝撃試験を行ない、破  
壊までに要するエネルギー(破壊エネ  
ルギー)を測定した。

【0085】(2-②)耐湿熱性(破壊エネルギー)

図1～図3に示された排風機本体成形品(平均肉厚:  
1.6mm)の符号3に示した平坦部を40mm×50  
mmの大きさに切り出した試験片を93℃の熱水浸漬  
試験機にて24時間の浸漬試験を行い、試験片取出し24  
時間後、高速面衝撃試験機(株)島津製作所製 高速  
面衝撃試験機 ハイドロショット HTM-1)にて、  
ボンチ径1/2インチ、下穴径1インチ、平均速度7.  
0m/sのスピードで高速面衝撃試験を行なった。破壊  
エネルギー保持率は以下の式(2)に準じて算出した。

【0086】

【数2】

$$\text{破壊エネルギー保持率(\%)} = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{24時間浸漬試験後の} \\ \text{破壊エネルギー} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} \text{浸漬試験前の} \\ \text{破壊エネルギー} \end{array} \right]} \times 100 \quad \cdots (2)$$

【0087】[参考例1]マスターペレット化された赤  
リン系難燃剤の作成

芳香族ポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製、L-  
1225WP、粘度平均分子量22,500)83.4  
8重量部およびトリメチルホスフェート0.02重量部  
を、V型ブレンダーを用いて均一に混合した。その後径  
30mmφのベント式二軸押出機[(株)日本製鋼所製  
TEX30XSST]を用いて、かかる混合物を最後部の  
第1投入口より、マイクロカプセル化した赤リン[燐  
化学工業(株)製ノーバエクセル140、赤リン含有量  
92重量%、平均粒径35μm]をシリンダ途中のサイ  
ドフィード部の第2投入口より、計量器[(株)クボタ  
製CWF]を用い、第1投入口の混合物83.5重量部  
に対し、第2投入口のマイクロカプセル化した赤リンが  
16.5重量部となるよう投入した。各投入部は窒素ガ  
スポンベにより窒素ガス雰囲気として、シリンダ温度  
280℃とし、またダイスは直径4mmφの円形孔を3  
穴有するものを使用し、ストランド押出、冷却バスに  
よる冷却の後、ペレタイザーによりペレット化した。

【0088】[実施例1～7および、比較例1～7]表  
1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテ  
レフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、  
フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレ  
ン、複合ゴム系グラフト共重合体、ケイ酸塩を主成分と  
する無機化合物、安定化赤リン系難燃剤マスターペレ  
ットおよび適宜、その他の添加剤を表1記載の量(重量%  
で表示)タンブラーにて配合し、径30mmの二軸ルー  
ダー[(株)神戸製鋼所KTX-30]にて、シリンダ  
温度280℃で押出してペレットを得た。得られたペ  
レットを110℃で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥  
し、射出成形機[ファナック(株)T-150D]により  
シリンダ温度290℃、金型温度70℃で試験片お  
よび図3に示すLBP排風機成形品を成形した。

【0089】また、表1および表2に記載の使用した原  
材料等は以下の通りである。尚、表1には仕込みの際の  
組成(仕込み組成)を表記し、表2にはその実質的組成  
(実組成)を表記した。

【0090】(a成分)PC-1:直鎖状芳香族ポリカ

ーボネート樹脂（ビスフェノールAとホスゲンより製造される粘度平均分子量22,500の芳香族ポリカーボネート樹脂。尚、赤リンマスターベレット（FR-1）およびカーボンブラックマスター（CBM）中に含有される芳香族ポリカーボネート成分を合わせて表2中PCと表記した。）

（b-1）PET：ポリエチレンテレフタレート樹脂（帝人（株）製 TR-4550、固有粘度0.71）

（b-2）PBT：ポリブチレンテレフタレート樹脂（帝人（株）製 TRB-J、固有粘度0.87）

（c成分）RPM：上記参考例1で得られた安定化赤リンマスターベレット（尚、安定化赤リンは表2中RPと表記した。）

（d成分）IM-1：複合ゴム系グラフト共重合体（三菱レイヨン（株）製 メタブレン S-2001）

（d成分）IM-2：アクリル系グラフト共重合体（呉羽化学（株）製 パラロイド EXL2602）

（e成分）PTFE：フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業（株）製 ポリフロン FA-500）

（f成分）SALT-1：ゼオライトを酸処理および加

熱処理した無水非晶質ケイ酸アルミニウム（（株）耕正製 AM-200）

（f成分）SALT-2：タルク（林化成（株）製 UPN HS-T<sub>0.8</sub>）

（f成分以外）SALT-3：ガラス繊維（日本電気硝子（株）製 ECS-03 T-511）

（その他の成分）安定剤-1：リン酸エステル化合物（トリメチルホスフェート）（大八化学工業（株）製 TMP）

（その他の成分）安定剤-2：ホスファイト系酸化防止剤（旭電化工業（株）製 アデカスタブ PEP-8）

（その他の成分）離型剤：脂肪酸エステル系離型剤（理研ビタミン（株）製 リケマール SL-900）

（その他の成分）CBM：カーボンブラックマスター（粘度平均分子量15,500のビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂60重量%およびカーボンブラック（三菱化成（株）製C#970）40重量%を溶融押出混合して得られたマスターベレット。尚、カーボンブラックは表2中CBと記載した。）

【0091】

【表1】

				実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
				1	1	2	3	4	2	3	4	5
仕 込 み 組 成	a成分	PC-1	重量%	68.3	68.3	68.3	68.3	66.3	66.3	64.3	39.3	26.3
	b-1	PET	"	14	17	3		14	14	14	30	25
	b-2	PBT	"	3		14	17	3	3	3	7	25
	c成分	RPM	"	7	7	7	7	7	7	7	14	14
	d成分	IM-1	"	5	5	5	5	5	5	0	7	7
	"	IM-2	"							5		
	e成分	PTFE	"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	f成分	SALT-1	"	1	1	1	1		0			
	"	SALT-2	"						3	1	1	1
	f成分以外	SALT-3	"					3				
	その他の成分	安定剤-1	"	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	"	安定剤-2	"	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	"	離型剤	"	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	"	CBM	"	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0092】

【表2】

				実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
				1	1	2	3	4	2	3	4	5
実 組 成	a成分	PC	重量%	75.34	75.34	75.34	75.34	73.33	73.33	75.34	52.01	38.90
	b-1	PET	"	14.11	17.14	3.02	0.00	14.11	14.11	14.11	30.24	25.20
	b-2	PBT	"	3.02		14.11	17.14	3.02	3.02	3.02	7.06	25.20
	c成分	RP	"	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	2.33	2.33
	d成分	IM-1	"	5.04	5.04	5.04	5.04	5.04	5.04		7.08	7.08
	"	IM-2	"							5.04		
	e成分	PTFE	"	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	f成分	SALT-1	"	1.01	1.01	1.01	1.01					
	"	SALT-2	"						3.02	1.01	1.01	1.01
	f成分以外	SALT-3	"					3.02				
	合計	重量部		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	その他の成分	安定剤-1	"	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	"	安定剤-2	"	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	"	離型剤	"	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	"	CB	"	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

【0093】

【表3】

		単位	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例	比較例
			1	1	2	3	4	2	3	4	5
材料特性	難燃性	O. 8mm	V-O	V-O	V-1	V-1	V-0	V-D	V-O	V-O	Not. V
	耐衝撃性	kgf・cm/cm	40	22	12	10	17	32	38	21	8
	耐湿熱性	%	81	55	58	59	30	80	80	88	50
	耐熱性	℃	120	120	102	101	120	120	120	109	93
	耐薬品性	-	O	x	O	O	O	O	O	O	O
LBP抹風機 成形品の特性	面衝撃特性	J	18	15	11	11	15	17	16	16	13
	耐湿熱性	%	89	47	65	58	38	86	88	83	61

【0094】これらの表から以下のことが明らかである。実施例と比較例との比較から、本発明のb-1成分であるポリエチレンテレフタレート樹脂とb-2成分であるポリブチレンテレフタレート樹脂の割合が適当でない場合は、耐薬品性、耐衝撃性、耐湿熱性が低下してしまい、e成分であるケイ酸塩を主成分とする無機化合物が適当でない場合は、耐湿熱性、耐衝撃性を満足しないことが分かる。

【0095】

【発明の効果】以上より明かなように、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、耐衝撃性、耐薬品性、耐湿熱性に優れることから、印刷機器の内部機構部品を初めとするOA機器分野、電気電子分野などの各種工業用途に極めて有用であり、その奏する工業的効果は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】LBPの概要を模式的に表す図である。

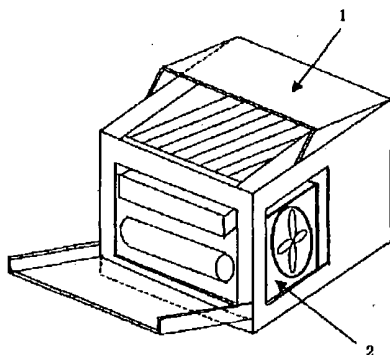
【図2】排風機を側面から見た概要図である。

【図3】排風機を上方から見た概要図である。

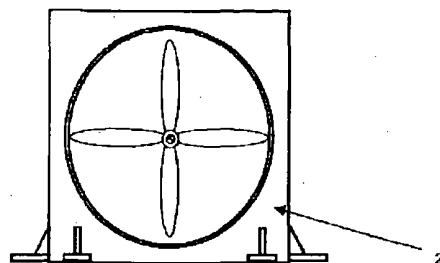
【符号の説明】

- 1 LBP本体
- 2 排風機本体（太線部分）
- 3 排風機本体より面衝撃試験片を切り出した部分（一点鎖線で囲まれた部分）

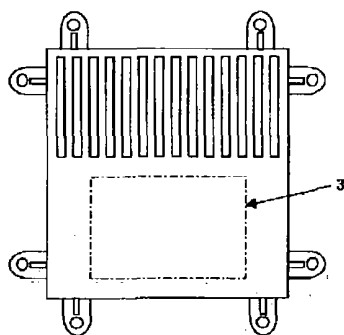
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 L 67:02

51:04

27:18)

F ターム(参考) 4F071 AA33 AA46 AA50 AA67 AA77

AB05 AB26 AH17 BB05 BC07

4J002 BD155 BN124 BN164 BN224

CF062 CF073 CG011 DA056

DJ007 FB076 FB266 GM00